

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-226857

(43)Date of publication of application : 15.08.2003

(51)Int.Cl.

C09J179/08
 C08G 73/10
 C09J 7/00
 C09J201/00
 H01L 21/52

(21)Application number : 2002-029287

(71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 06.02.2002

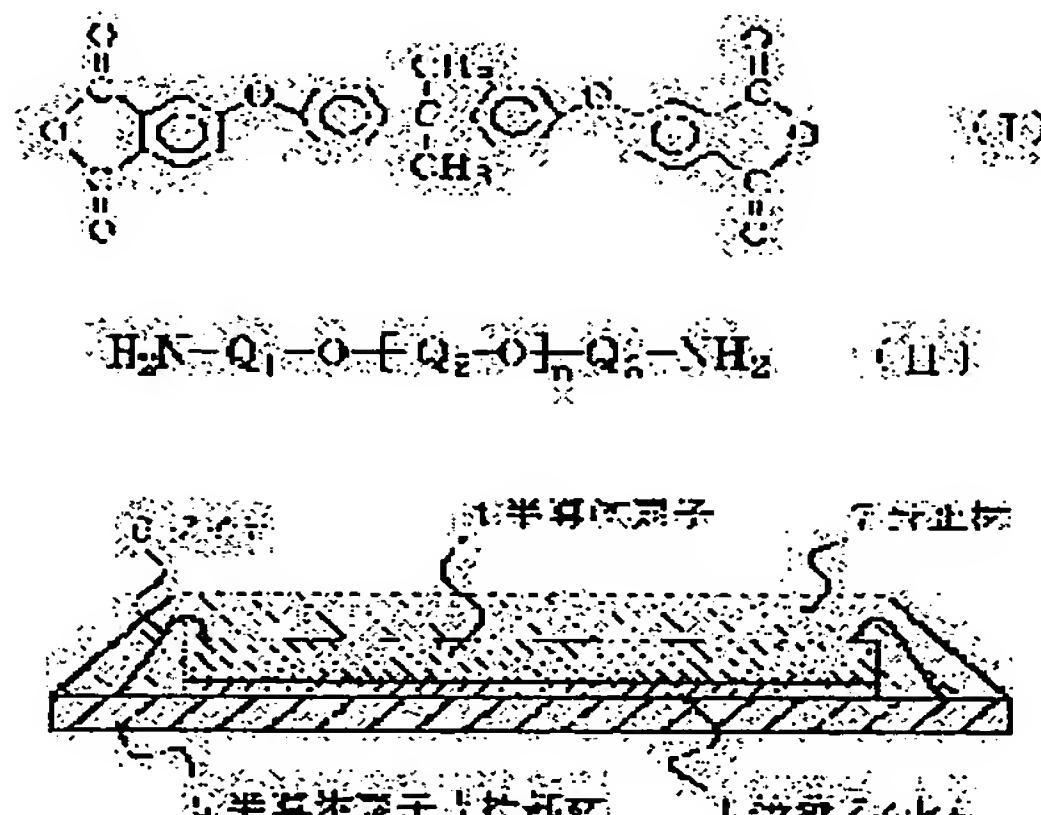
(72)Inventor : HASEGAWA YUJI
 MASUKO TAKASHI

(54) ADHESIVE FILM AND SEMICONDUCTOR DEVICE USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prepare an adhesive film having low stress and low-temperature adhesiveness not only used for 42 alloy lead frames as a die bond for semiconductor elements, but also usable for copper lead frames and further usable for insulating support substrates.

SOLUTION: The adhesive film comprises a polyimide resin obtained by reacting a tetracarboxylic acid dianhydride containing a tetracarboxylic dianhydride represented by formula (I) in an amount of ≥ 30 mol% based on the total tetracarboxylic acid dianhydride with a diamine containing a diamine represented by formula (II) in an amount of ≥ 10 wt.% based on the total diamine. A semiconductor device is prepared by using the adhesive film.



(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2003-226857
(P2003-226857A)

(43)公開日 平成15年8月15日 (2003.8.15)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	マーク(参考)
C 0 9 J 179/08		C 0 9 J 179/08	Z 4 J 0 0 4
C 0 8 G 73/10		C 0 8 G 73/10	4 J 0 4 0
C 0 9 J 7/00		C 0 9 J 7/00	4 J 0 4 3
201/00		201/00	5 F 0 4 7
H 0 1 L 21/52		H 0 1 L 21/52	E
		審査請求 未請求 請求項の数 3	OL (全 11 頁)

(21)出願番号 特願2002-29287(P2002-29287)

(22)出願日 平成14年2月6日 (2002.2.6)

(71)出願人 000004455

日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72)発明者 長谷川 雄二

茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式会社総合研究所内

(72)発明者 増子 崇

茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式会社総合研究所内

(74)代理人 100086494

弁理士 穂高 哲夫

最終頁に続く

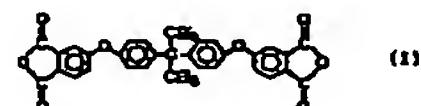
(54)【発明の名称】接着フィルム及びこれを用いた半導体装置

(57)【要約】

【課題】半導体素子のダイボンド用として42アロイリードフレームに用いられるばかりでなく、銅リードフレームにも使用でき、更に絶縁性支持基板にも使用できる低応力・低温接着性の接着フィルムを提供する。

【解決手段】式(I)

【化1】

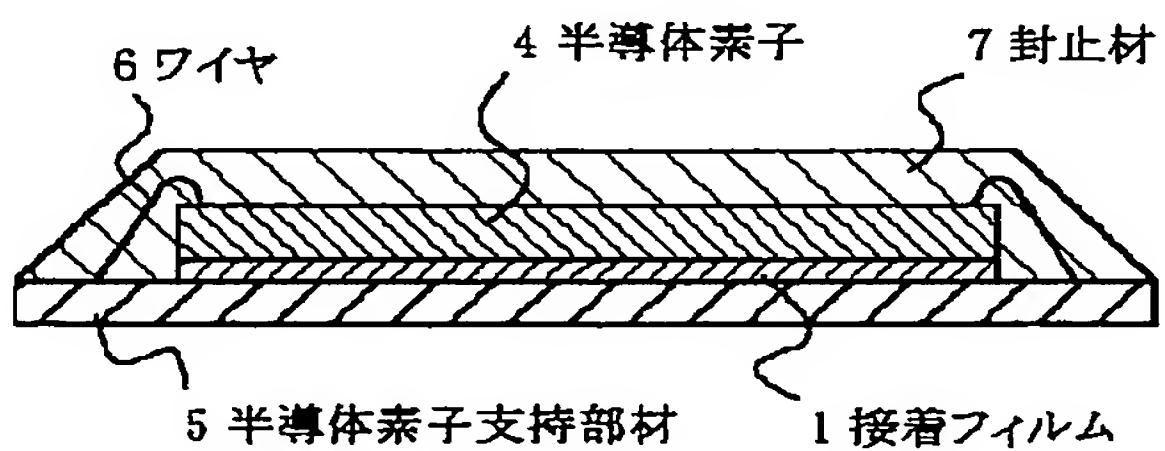


で表されるテトラカルボン酸二無水物を全テトラカルボン酸二無水物の30モル%以上含むテトラカルボン酸二無水物と、式(I I)

【化2】



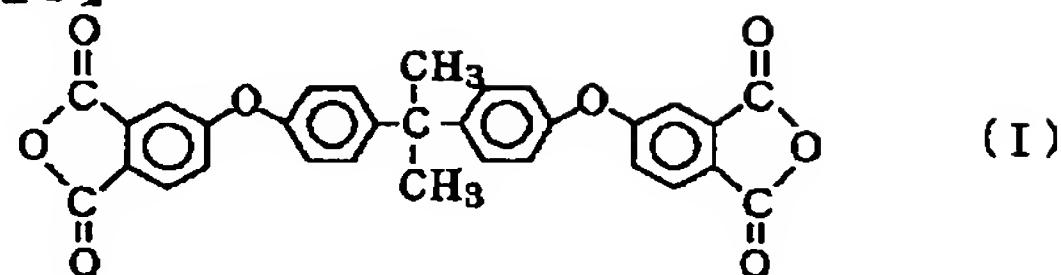
(ただし、 Q_1 、 Q_2 及び Q_3 は炭素数1～10のアルキレンを示し n は2～30の整数を示す。)で表されるジアミンを全ジアミン重量の10%以上含むジアミンとを反応させて得られるポリイミド樹脂を含有してなる接着フィルム、及びこの接着フィルムを用いて作製した半導体装置。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 式(I)

【化1】



で表されるテトラカルボン酸二無水物を全テトラカルボン酸二無水物の30モル%以上含むテトラカルボン酸二無水物と、式(II)

【化2】



(ただし、 Q_1 、 Q_2 及び Q_3 は炭素数1～10のアルキレンを示し n は2～30の整数を示す。)で表されるジアミンを全ジアミン重量の10%以上含むジアミンとを反応させて得られるポリイミド樹脂を含有してなる接着フィルム。

【請求項2】 (A) 式(I)のテトラカルボン酸二無水物を全テトラカルボン酸二無水物の30モル%以上含むテトラカルボン酸二無水物と、式(II)で表されるジアミンを全ジアミン重量の30%以上含むジアミンとを反応させて得られるポリイミド樹脂：100重量部に対して、(B) 熱硬化性樹脂：0～200重量部及び(C) フィラー：0～8000重量部を含有してなる接着フィルム。

【請求項3】 請求項1又は2記載の接着フィルムを用いて作製した半導体装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、IC、LSI等の半導体素子とリードフレームや絶縁性支持基板等の支持部材の接合材料、すなわちダイボンディング用材料として用いられる接着フィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、ICやLSIとリードフレームの接合にはAu-Si共晶合金、半田あるいは銀ペースト等が用いられている。Au-Si共晶合金は、耐熱性及び耐湿性は高いが、弾性率が大きいため大型チップへ適用した場合に割れやすいほか、高価である難点がある。半田は安価であるものの、耐熱性が劣り、更に弾性率はAu-Si共晶合金と同様に高く、大型チップへ適用が困難である。いっぽう、銀ペーストは安価で、耐湿性が高く、弾性率も上記3者の中では最も低く、350℃の熱圧着型ワイヤボンダーに適用できる耐熱性も有するので、現在はICやLSIとリードフレームの接着用材料の主流である。しかし、近年ICやLSIの高集積化が進み、それに伴ってチップが大型化しているなかで、ICやLSIとリードフレームを銀ペーストで接合しようとする場合、銀ペーストをチップ全面に広げ塗布するには困難を伴う。マイクロエレクトロニクスマニュファ

クチャーリング アンド テスティング(MICROELECTRONIC MANUFACTURING AND TESTING 1985年10月)に、導電性フィラーを熱可塑性樹脂に充填したダイボンド用の接着フィルムが報告された。これは熱可塑性樹脂の融点付近まで温度を上げ、加圧接着するものである。また、本発明者らは、先に、特定のポリイミド樹脂を用いた接着フィルム、及びこれに導電性フィラー若しくは無機フィラーを含有するダイボンド用接着フィルムを提案した(特開平6-145639号公報、特開平7-228697号公報他)。

【0003】

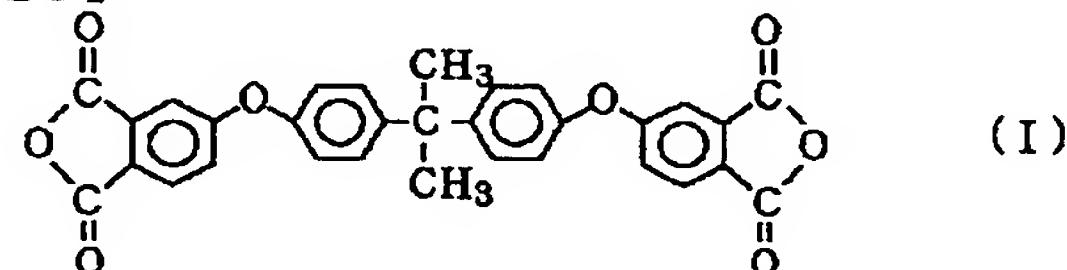
【発明が解決しようとする課題】 前記マイクロエレクトロニクスマニュファクチャーリング アンド テスティングで報告された接着フィルムは、融点の低い熱可塑性樹脂を選んで用いると接着温度を低くすることができ、リードフレームの酸化等、チップに与えるダメージは少なくてすむが、熱時接着力が低いのでダイボンド後の熱処理(例えばワイヤボンド、封止工程等)に耐えられない。熱処理に耐えられる融点の高い熱可塑性樹脂を用いると、接着温度が高くなり、リードフレームが酸化等のダメージを受けやすい。

【0004】 本発明者らが先に提案した接着フィルムは、比較的低温で接着でき、かつ良好な熱時接着力をもっている。しかし、近年使われ始めている銅リードフレーム(酸化を受けやすい)や熱伝導性の低い絶縁性支持基板(熱膨張が大きいため、加熱接合時に反りやすい)への接合には、更に低い温度で接着できる接着フィルムが強く望まれている。本発明は、ダイボンド用として42アロイリードフレームに用いられるばかりでなく、銅リードフレームにも好適に使用でき、更に絶縁性支持基板にも好適に使用できる低応力・低温接着性の接着フィルムを提供することを目的としている。

【0005】

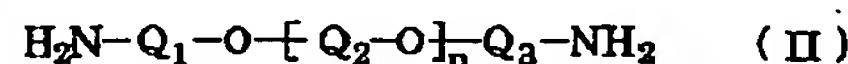
【課題を解決するための手段】 本発明は、式(I)

【化3】



で表されるテトラカルボン酸二無水物を全テトラカルボン酸二無水物の30モル%以上含むテトラカルボン酸二無水物と、式(II)

【化4】



(ただし、 Q_1 、 Q_2 及び Q_3 は炭素数1～10のアルキレンを示し n は2～30の整数を示す。)で表されるジアミンを全ジアミン重量の10%以上含むジアミンとを反応させて得られるポリイミド樹脂を含有してなる接着フィルムを提供するものである。また、本発明は、上記ポリイミド樹脂(A)100重量部に対して、更に

(B) 熱硬化性樹脂: 0~200重量部及び(C) フィラー: 0~8000重量部を含有してなる接着フィルムを提供するものである。また、本発明は、上記接着フィルムを用い作製した半導体装置を提供するものである。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明の接着フィルムに用いられるポリイミド樹脂の製造原料の一つである式(I)のテトラカルボン酸二無水物は、単独で用いてもよいが、他のテトラカルボン酸二無水物と共に使用してもよい。また、全テトラカルボン酸二無水物に対して式(I)のテトラカルボン酸二無水物の含まれる量は、30モル%以上、好ましくは50モル%以上、更に好ましくは70モル%以上である。30モル%未満であると、低応力性及び耐湿性が低下する傾向がある。なお、本発明においては、全テトラカルボン酸二無水物に対して式(I)のテトラカルボン酸二無水物の割合が100モル%であってもよい。

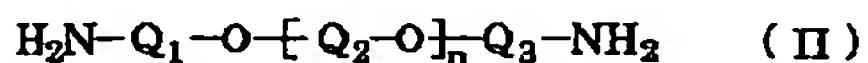
【0007】式(I)のテトラカルボン酸二無水物と共に使用できるテトラカルボン酸二無水物としては、例えば、ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4' -ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3' -ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2 -ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、1, 1 -ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、1, 1 -ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物、3, 4, 9, 10 -ペリレンテトラカルボン酸二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、ベンゼン-1, 2, 3, 4 -テトラカルボン酸二無水物、3, 4, 3', 4' -ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 2', 3' -ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4' -ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 5, 6 -ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7 -ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 4, 5 -ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 8 -ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 2 - (エチレン)ビス(トリメリテート無水物)、1, 3 - (トリメチレン)ビス(トリメリテート無水物)、1, 4 - (テトラメチレン)ビス(トリメリテート無水物)、1, 5 - (ペンタメチレン)ビス(トリメリテート無水物)、1, 6 - (ヘキサメチレン)ビス(トリメリテート無水物)、1, 7 - (ヘプタメチレン)ビス(トリメリテート無水物)、1, 8 - (オクタメチレン)ビス(トリメリテート無水物)、1, 9 - (ノナメチレン)ビス(トリメリテート無水物)、1, 10 - (デカメチレン)ビス(トリメリテート無水物)、1, 12 - (ド

デカメチレン)ビス(トリメリテート無水物)、1, 16 - (ヘキサデカメチレン)ビス(トリメリテート無水物)、1, 18 - (オクタデカメチレン)ビス(トリメリテート無水物)、2, 6 -ジクロルナフタレン-1, 4, 5, 8 -テトラカルボン酸二無水物、2, 7 -ジクロルナフタレン-1, 4, 5, 8 -テトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7 -テトラクロルナフタレン-1, 4, 5, 8 -テトラカルボン酸二無水物、フェナンスレン-1, 8, 9, 10 -テトラカルボン酸二無水物、ピラジン-2, 3, 5, 6 -テトラカルボン酸二無水物、チオフェン-2, 3, 4, 5 -テトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4' -ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ジメチルシラン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)メチルフェニルシラン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ジフェニルシラン二無水物、1, 4 -ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ジメチルシリル)ベンゼン二無水物、1, 3 -ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル) -1, 1, 3, 3 -テトラメチルジシクロヘキサン二無水物、p -フェニレンビス(トリメリテート無水物)、エチレンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4 -ブタンテトラカルボン酸二無水物、デカヒドロナフタレン-1, 4, 5, 8 -テトラカルボン酸二無水物、4, 8 -ジメチル-1, 2, 3, 5, 6, 7 -ヘキサヒドロナフタレン-1, 2, 5, 6 -テトラカルボン酸二無水物、シクロペンタノ-1, 2, 3, 4 -テトラカルボン酸二無水物、ピロリジン-2, 3, 4, 5 -テトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4 -シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、ビス(エキソービシクロ[2. 2. 1]ヘプタン-2, 3-ジカルボン酸無水物)スルホン、ビシクロ[2. 2. 2]オクト-7-エン-2, 3, 5, 6 -テトラカルボン酸二無水物、2, 2 -ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物、2, 2 -ビス[4 - (3, 4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン二無水物、4, 4' -ビス(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルスルフイド二無水物、1, 4 -ビス(2-ヒドロキシヘキサフルオロイソプロピル)ベンゼンビス(トリメリト酸無水物)、1, 3 -ビス(2-ヒドロキシヘキサフルオロイソプロピル)ベンゼンビス(トリメリト酸無水物)、5 - (2, 5-ジオキソテトラヒドロフリル) -3 -メチル-3 -シクロヘキセン-1, 2 -ジカルボン酸二無水物、テトラヒドロフラン-2, 3, 4, 5 -テトラカルボン酸二無水物等があり、2種類以上を混合して用いてもよい。これらの式(I)で表されるテトラカルボン酸二無水物以外のテトラカルボン酸二無水物を使用する場合、その量は全テトラカルボン酸二無水物の0. 1~30モル%とすることが好ましく、0. 1~50モル%とすることがより好ましく、0. 1~30モル

%とすることが更に好ましい。

【0008】本発明の接着フィルムに用いられるポリイミド樹脂の製造原料の他の一つであるジアミンは、式(I I)

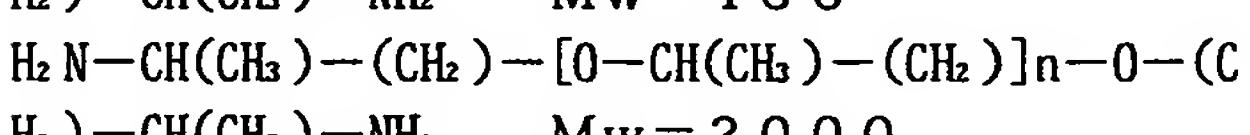
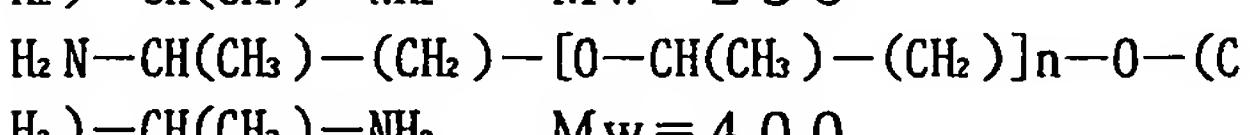
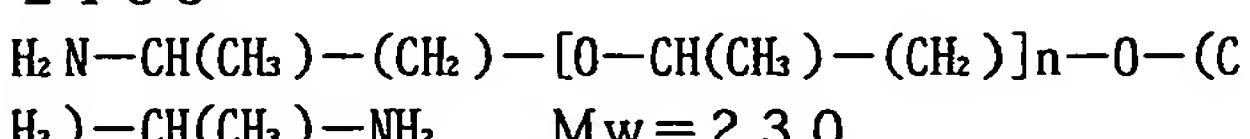
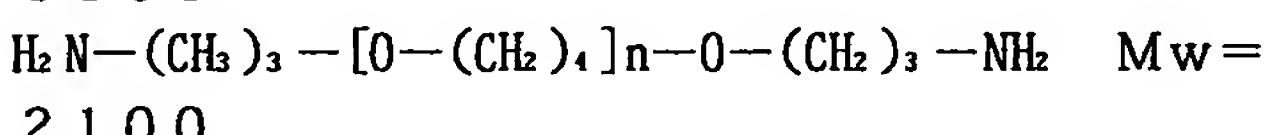
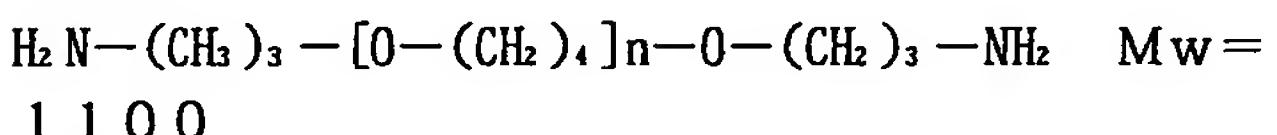
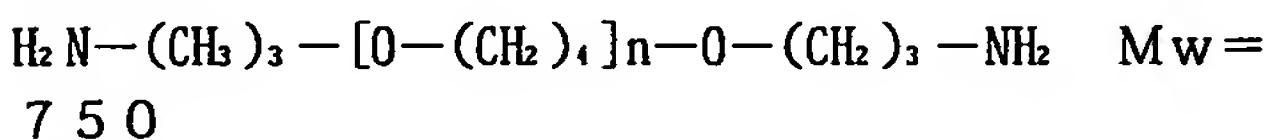
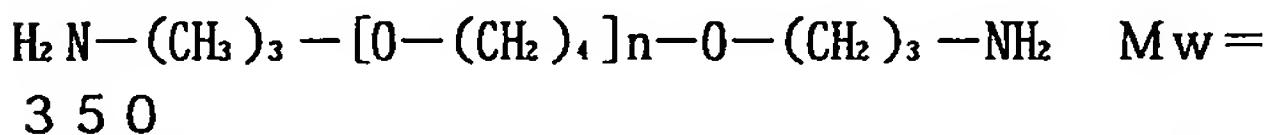
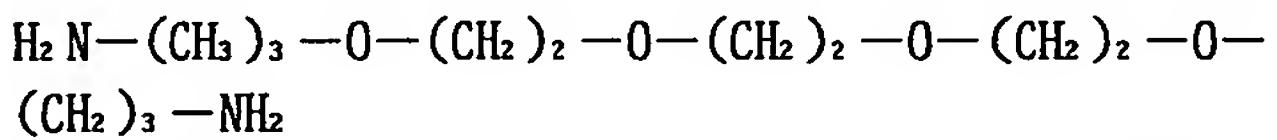
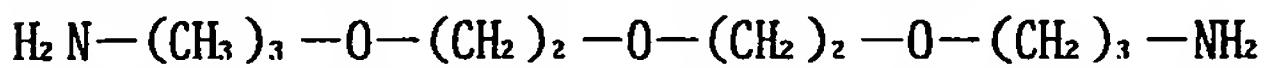
【化5】



のジアミン(ただし、 Q_1 、 Q_2 及び Q_3 は炭素数1～10のアルキレンを示し n は2～30の整数を示す。)を、全ジアミン重量に対して10%以上(例えば、10～100%)、好ましくは20%以上、更に好ましくは30%以上を含むものとする。10%未満では、低応力、低温接着性の特性を発揮できない。

【0009】また、上記式(I I)で表されるジアミンの重量平均分子量の範囲としては、100以上であることが好ましく、200以上であることがより好ましく、300以上であることが特に好ましい。また上限は3000とすることが好ましい。

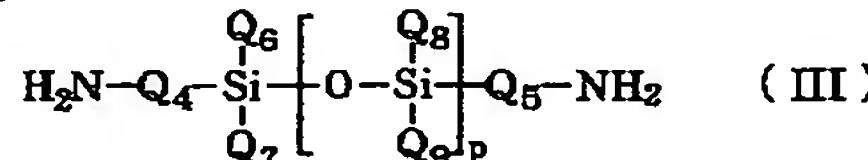
【0010】上記式(I I)のジアミンの具体例としては、



等があり、2種類以上を混合して用いてよい。

【0011】上記式(I I)とともに、他のジアミンを併用することができる。併用できるジアミンとしては、エチレンジアミン、1, 3-ジアミノプロパン、1, 4-ジアミノブタン、1, 5-ジアミノペンタン、1, 6-ジアミノヘキサン、1, 7-ジアミノヘプタン、1, 8-ジアミノオクタン、1, 9-ジアミノノナン、1, 10-ジアミノデカン、1, 12-ジアミノドデカン等の脂肪族ジアミン、o-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、3, 3'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノジフェニルオロメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルフイド、3, 4'-ジアミノジフェニルスルフイド、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフイド、3, 3'-ジアミノジフェニルケトン、3, 4'-ジアミノジフェニルケトン、4, 4'-ジアミノジフェニルケトン、2, 2-ビス(3-アミノフェニル)-2-(4-アミノフェニル)プロパン、2-(3-アミノフェニル)-2-(4-アミノフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、3, 3'-(1, 4-フェニレンビス(1-メチルエチリデン))ビスアニリン、3, 4'-(1, 4-フェニレンビス(1-メチルエチリデン))ビスアニリン、4, 4'-(1, 4-フェニレンビス(1-メチルエチリデン))ビスアニリン、2, 2-ビス(4-(3-アミノフェノキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-(3-アミノフェノキシ)フェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビス(4-(3-アミノフェノキシ)フェニル)スルフィド、ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)スルフィド、ビス(4-(3-アミノフェノキシ)フェニル)スルホン、ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)スルホン等の芳香族ジアミン、一般式(I I I)で表されるジアミノシロキサン

【化6】

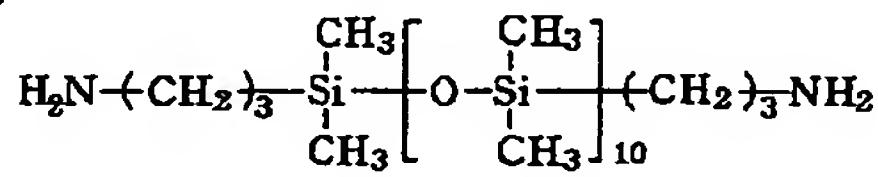


(式中、 Q_4 及び Q_5 はそれぞれ独立に炭素数1～5のアルキレン基又はフェニレン基を示し、 Q_6 、 Q_7 、 Q_8 及び Q_9 はそれぞれ独立に炭素数1～5のアルキル基、炭素数1～5のアルコキシ基、フェニル基又はフェノキシ基を示し、 p は1～50の整数を示す。)等が挙げられる。

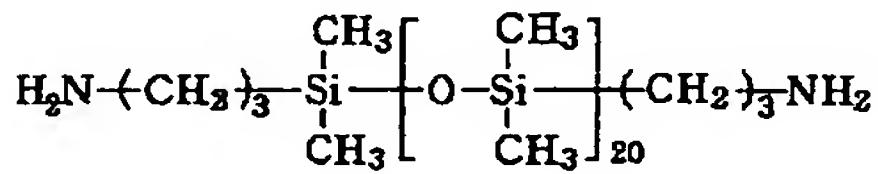
【0012】シロキサン系ジアミンとしては、 p が1のとき、1, 1, 3, 3-テトラメチル-1, 3-ビス(4-アミノフェニル)ジシロキサン、1, 1, 3, 3

一テトラフェノキシ-1, 3-ビス(2-アミノエチル)ジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラフェニル-1, 3-ビス(2-アミノエチル)ジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラフェニル-1, 3-ビス(3-アミノプロピル)ジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラメチル-1, 3-ビス(2-アミノエチル)ジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラメチル-1, 3-ビス(3-アミノプロピル)ジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラメチル-1, 3-ビス(4-アミノブチル)ジシロキサン、1, 3-ジメチル-1, 3-ジメトキシ-1, 3-ビス(4-アミノブチル)ジシロキサン等があり、pが2のとき、1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサメチル-1, 5-ビス(4-アミノフェニル)トリシロキサン、1, 1, 5, 5-テトラフェニル-3, 3-ジメチル-1, 5-ビス(3-アミノプロピル)トリシロキサン、1, 1, 5, 5-テトラフェニル-3, 3-ジメトキシ-1, 5-ビス(4-アミノブチル)トリシロキサン、1, 1, 5, 5-テトラフェニル-3, 3-ジメトキシ-1, 5-ビス(5-アミノペンチル)トリシロキサン、1, 1, 5, 5-テトラメチル-3, 3-ジメトキシ-1, 5-ビス(2-アミノエチル)トリシロキサン、1, 1, 5, 5-テトラメチル-3, 3-ジメトキシ-1, 5-ビス(4-アミノブチル)トリシロキサン、1, 1, 5, 5-テトラメチル-3, 3-ジメトキシ-1, 5-ビス(5-アミノペンチル)トリシロキサン、1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサメチル-1, 5-ビス(3-アミノプロピル)トリシロキサン、1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサプロピル-1, 5-ビス(3-アミノプロピル)トリシロキサン等があり、pが3~50のとき、

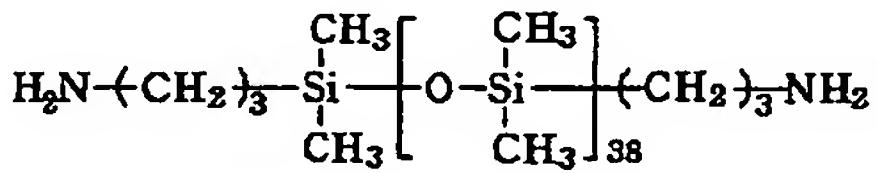
【化7】



【化8】



【化9】



等があり、これらは2種以上を併用してもよい。

【0013】式(I)のジアミン以外のこれらのジアミンを用いる場合、その量は、全ジアミン重量の0.1~90%とすることが好ましく、0.1~80%とすることがより好ましく、0.1~70%とすることがより好ましい。テトラカルボン酸二無水物とジアミンの縮合反応は、有機溶媒中で行う。この場合、テトラカルボン

酸二無水物とジアミンは等モル又はほぼ等モルで用いるのが好ましく、各成分の添加順序は任意である。用いる有機溶媒としては、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホリルアミド、m-クレゾール、o-クロルフェノール等がある。反応温度は80°C以下とすることが好ましく、より好ましくは0~50°Cである。反応時間は0.5~100時間とすることが好ましく、より好ましくは1~48時間である。反応が進行するにつれ反応液の粘度が徐々に上昇する。この場合、ポリイミドの前駆体であるポリアミド酸が生成する。

【0014】ポリイミドは、上記反応物(ポリアミド酸)を脱水閉環させて得ることができる。脱水閉環は120°C~250°Cで30~300分間熱処理する方法や化学的方法を用いて行うことができる。120°C~250°Cで熱処理する方法の場合、脱水反応で生じる水を系外に除去しながら行うことが好ましい。この際、ベンゼン、トルエン、キシレン等を用いて水を共沸除去してもよい。なお、本発明においてポリイミド樹脂とは、ポリイミド及び/又はポリアミド酸が部分的にイミド化したものと意味する。化学的方法で脱水閉環させる場合は、閉環剤として無水酢酸、無水プロピオン酸、無水安息香酸の酸無水物、ジシクロヘキシルカルボジイミド等のカルボジイミド化合物等を用いる。このとき必要に応じてピリジン、イソキノリン、トリメチルアミン、アミノピリジン、イミダゾール等の閉環触媒を用いてもよい。閉環剤又は閉環触媒は、テトラカルボン酸二無水物1モルに対し、それぞれ1~8モルの範囲で使用するのが好ましい。本発明に用いられるポリイミド樹脂は、ゲルパーキュレーションクロマトグラフィー(GPC)で測定した重量平均分子量が10,000~200,000であることが好ましく、20,000~100,000であることがより好ましい。また、接着力を向上させるため、ポリイミド樹脂にシランカップリング剤、チタン系カップリング剤、ノニオン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤、シリコーン系添加剤等を適宜加えてもよい。

【0015】本発明の接着フィルムは、上記ポリイミド樹脂に熱硬化性樹脂及び/又はフィラーを含有させて接着フィルムとすることもできる。例えば、(A)ポリイミド樹脂:100重量部に対して、(B)熱硬化性樹脂:0~200重量部及び(C)フィラー:0~800重量部を含有させる。熱硬化性樹脂を用いる場合に、熱硬化性樹脂(B)としてはエポキシ樹脂、フェノール樹脂及び硬化促進剤を含有する樹脂、あるいは1分子中に少なくとも2個の熱硬化性イミド基を有するイミド化合物から選ぶことが好ましい。

【0016】熱硬化性樹脂として、エポキシ樹脂、フェノール樹脂及び硬化促進剤を含む熱硬化性樹脂を用いる場合の接着フィルムは、例えば、(1)式(I)のテト

ラカルボン酸二無水物を全テトラカルボン酸二無水物の30モル%以上含むテトラカルボン酸二無水物と、式(I I)のジアミンを全ジアミン重量の10%以上を含むジアミンとを反応させて得られるポリイミド樹脂(A)；100重量部、エポキシ樹脂：1～200重量部、フェノール樹脂：エポキシ樹脂100重量部に対し1～600重量部、硬化促進剤：エポキシ樹脂100重量部に対し0～50重量部を有機溶媒に溶解し、必要に応じて(C)フィラーを更に分散させ、(2)ベースフィルム上に塗布し、加熱することにより製造できる。熱硬化性樹脂として、1分子中に少なくとも2個の熱硬化性イミド基を有するイミド化合物を用いる場合の接着フィルムは、例えば、(1)式(I)のテトラカルボン酸二無水物を全テトラカルボン酸二無水物の30モル%以上含むテトラカルボン酸二無水物と、式(I I)のジアミンを全ジアミン重量の10%以上含むジアミンとを反応させて得られるポリイミド樹脂(A)；100重量部、及び1分子中に少なくとも2個の熱硬化性イミド基を有するイミド化合物；1～200重量部を有機溶媒に溶解し、必要に応じて(C)フィラーを更に分散させ、(2)ベースフィルム上に塗布し、加熱することにより製造される。

【0017】フィラーを含有させる場合、フィラー(C)としては、銀粉、金粉、銅粉等の導電性フィラー、シリカ、アルミナ、チタニア、ガラス、酸化鉄、セラミック等の無機物質フィラー等がある。フィラー含有の接着フィルムは、ポリイミド樹脂を有機溶媒に溶解後、フィラーを加え、必要に応じ他の成分を加え、混合・混練する。得られたペースト状混合物を、ベースフィルム上に均一に塗布し、加熱して製造する。なお、熱硬化性樹脂を含有させた接着フィルムは、熱時の剪断接着力が高くなる特徴がある。しかし、熱時のピール接着力は逆に低下するので、使用目的に応じて、熱硬化性樹脂含有又は非含有の接着フィルムとし、使い分けるとい。なお、ここで、熱硬化性樹脂とは、加熱により3次元的網目構造を形成し、硬化する樹脂のことである。

【0018】熱硬化性樹脂を含有させる場合、熱硬化性樹脂の量は、ポリイミド樹脂(A)100重量部に対し1～200重量部、好ましくは1～100重量部とする。200重量部を超えるとフィルム形成性が悪くなる傾向がある。熱硬化性樹脂として、エポキシ樹脂、フェノール樹脂及び硬化促進剤を含有する樹脂を選ぶ場合に、用いられるエポキシ樹脂は、分子内に少なくとも2個のエポキシ基を含むもので、硬化性や硬化物特性の点からフェノールのグリシジルエーテル型のエポキシ樹脂が好ましい。このような樹脂としては、ビスフェノールA、ビスフェノールAD、ビスフェノールS、ビスフェノールF若しくはハロゲン化ビスフェノールAとエピクロロヒドリンの縮合物、フェノールノボラック樹脂のグリシジルエーテル、クレゾールノボラック樹脂のグリシ

ジルエーテル、ビスフェノールAノボラック樹脂のグリシジルエーテル等が挙げられる。エポキシ樹脂を用いる場合、その量は、ポリイミド樹脂100重量部に対し好ましくは1～200重量部、より好ましくは1～100重量部で、200重量部を超えるとフィルム形成性が悪くなる傾向がある。また、エポキシ当量100～500のエポキシ樹脂が好ましい。

【0019】用いられるフェノール樹脂は、分子中に少なくとも2個のフェノール性水酸基を有するもので、このような樹脂としては例えば、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、ビスフェノールAノボラック樹脂、ポリ-p-ビニルフェノール、フェノールアラルキル樹脂等が挙げられる。フェノール樹脂を用いる場合、その量は、エポキシ樹脂100重量部に対して好ましくは1～600重量部、より好ましくは1～150重量部、更に好ましくは1～120重量部である。600重量部を超えると硬化性が不十分となる傾向がある。また、OH当量50～600のフェノール樹脂が好ましい。

【0020】硬化促進剤は、エポキシ樹脂を硬化させるために用いられるものであれば特に制限はない。このようなものとしては例えば、イミダゾール類、ジシアンジアミド誘導体、ジカルボン酸ジヒドロジド、トリフェニルホスフィン、テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート、2-エチル-4-メチルイミダゾール-4-テトラフェニルボレート、1, 8-ジアザビシクロ

【5. 4. 0】ウンデセン-7-テトラフェニルボレート等が用いられる。これらは、2種以上を併用してもよい。硬化促進剤の量はエポキシ樹脂100重量部に対し、好ましくは0～50重量部、より好ましくは0.1～50重量部、更に好ましくは0.1～20重量部で、50重量部を超えると保存安定性が悪くなる。上記接着フィルムの製造の際に用いる有機溶媒は、材料を均一に溶解、混練又は分散できるものであれば制限はなく、例えば、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、ジエチレングリコールジメチルエーテル、トルエン、ベンゼン、キシレン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、エチルセロソルブ、エチルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブ、ジオキサン等がある。

【0021】熱硬化性樹脂として、1分子中に少なくとも2個の熱硬化性イミド基を有するイミド化合物を使用する場合、その化合物の例としては、オルトビスマレイミドベンゼン、メタビスマレイミドベンゼン、パラビスマレイミドベンゼン、1, 4-ビス(p-マレイミドクミル)ベンゼン、1, 4-ビス(m-マレイミドクミル)ベンゼンのほか、下記の式(I V)～(V I)で表されるイミド化合物等がある。

【化10】

12

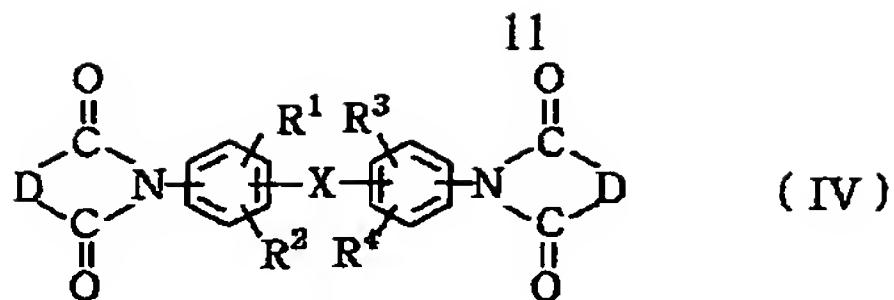
[4-(3-マレイミドフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]スルフィド、ビス[4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]ケトン、2,2-ビス[4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]プロパン、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロー-2,2-ビス[4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]プロパン等がある。

【0024】これらイミド化合物の硬化を促進するため、ラジカル重合剤を使用してもよい。ラジカル重合剤としては、アセチルシクロヘキシルスルホニルパーオキサイド、イソブチリルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、オクタノイルパーオキサイド、アセチルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド、アゾビスイソブチロニトリル等がある。このとき、ラジカル重合剤の使用量は、イミド化合物100重量部に対して概ね0.01~1.0重量部が好ましい。

【0025】フィラーのうち、銀粉、金粉、銅粉等の導電性フィラーは接着剤に導電性又はチキソ性を付与する目的で添加され、シリカ、アルミナ、窒化ホウ素、チタニア、ガラス、酸化鉄、セラミック等の無機物質フィラー接着剤に低熱膨張性、低吸湿率を付与する目的で添加される。これら導電性フィラー又は無機物質フィラーは2種以上を混合して用いることもできる。また、物性を損なわない範囲で導電性フィラーと無機物質フィラーとを混合して用いてもよい。フィラーの量は、ポリイミド樹脂100重量部に対し好ましくは0~8000重量部、より好ましくは0~4000重量部、更に好ましくは0~1000重量部の範囲である。8000重量部よりも多くすると接着性が低下する傾向がある。なおフィラーを配合する場合、その下限量は、ポリイミド樹脂100重量部に対し1重量部とすることが好ましく、3重量部とすることがより好ましい。フィラーを用いた場合の混合・混練は、通常の攪拌機、らいかい機、三本ロール、ボールミルなどの分散機を適宜、組み合せて、行うことができる。

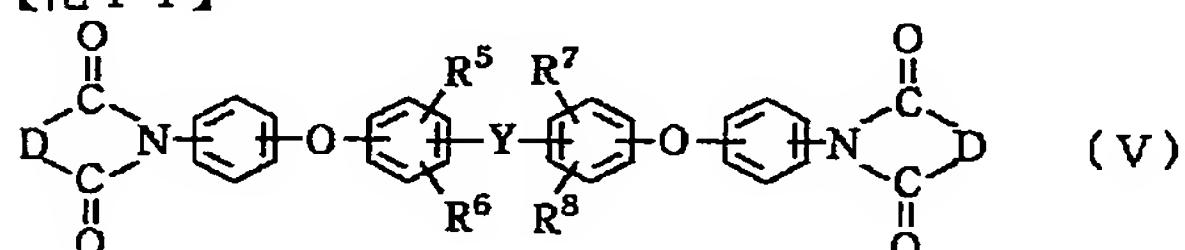
【0026】こうして得たワニス又はペースト状混合物をベースフィルム上に均一に塗布後、使用した溶媒が充分に揮散する条件、すなわち、おおむね60~200℃の温度で、0.1~30分間加熱して接着フィルムを作製する。その後、接着フィルムは、通常は、室温下にベースフィルムから剥がして使用される。ベースフィルムとしては、例えば、ポリプロピレンフィルム、ポリエチレンテレフタートフィルム、ポリテトラフルオロエチレンフィルム、ポリイミドフィルム等が用いられる。接着フィルムの厚みは、特に制限はないが、通常、1~200μmとすることが好ましく、1~100μmとすることがより好ましい。

【0027】また、本発明の接着フィルムは、必要に応



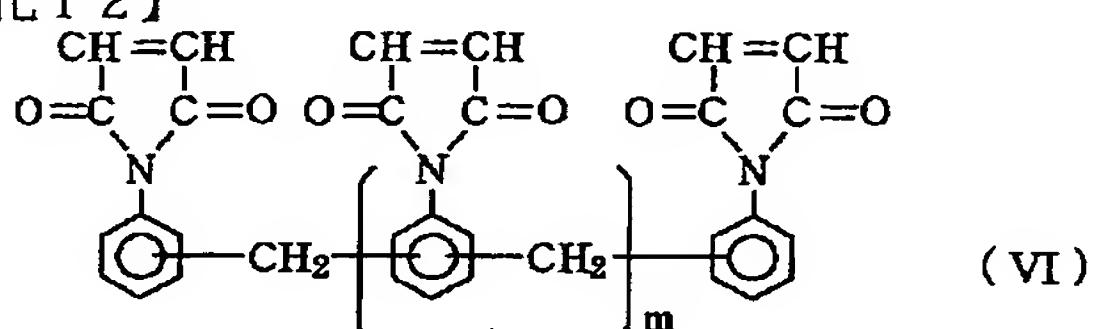
〔式(IV)中、XはO、CH₂、CF₂、SO₂、S、CO、C(CH₃)₂又はC(CF₃)₂を示し、R¹、R²、R³及びR⁴はそれぞれ独立に水素、低級アルキル基、低級アルコキシ基、フッ素、塩素又は臭素を示し、Dはエチレン性不飽和二重結合を有するジカルボン酸残基を示す。〕

【化11】



〔式(V)中、YはO、CH₂、CF₂、SO₂、S、CO、C(CH₃)₂又はC(CF₃)₂を示し、R⁵、R⁶、R⁷及びR⁸はそれぞれ独立に水素、低級アルキル基、低級アルコキシ基、フッ素、塩素又は臭素を示し、Dはエチレン性不飽和二重結合を有するジカルボン酸残基を示す。〕

【化12】



〔式(VI)中、mは0~4の整数を示す。〕

本発明でイミド化合物を用いる場合、その量は、ポリイミド樹脂100重量部に対して好ましくは1~200重量部、より好ましくは1~100重量部である。200重量部を超えるとフィルム形成性が悪くなる傾向がある。

【0022】式(IV)のイミド化合物としては、例えば、4,4'-ビスマレイミドジフェニルエーテル、4,4'-ビスマレイミドジフェニルメタン、4,4'-ビスマレイミド-3,3'-ジメチルジフェニルメタン、4,4'-ビスマレイミドジフェニルスルホン、4,4'-ビスマレイミドジフェニルスルフィド、4,4'-ビスマレイミドジフェニルケトン、2,2-ビス(4-マレイミドフェニル)プロパン、4,4'-ビスマレイミドジフェニルフルオロメタン、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロー-2,2-ビス(4-マレイミドフェニル)プロパン等がある。

【0023】式(V)のイミド化合物としては、例えば、ビス[4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]エーテル、ビス[4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]メタン、ビス[4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]フルオロメタン、ビス[4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス

じて多層構造としてもよい。図1にその一例を示す。図1において、1は三層構造とした本発明の接着フィルムであり、基材フィルム3の両面に上記成分からなる接着剤層を設けたものである。このようなフィルムの製造方法としては、例えば、上記製造方法において、ワニス又はペースト状混合物をベースフィルムに塗布、乾燥後、その裏面に同様にしてワニス又はペースト状混合物を塗布、乾燥する方法等が挙げられる。基材フィルムとしては、ベースフィルムと同様のものが用いられる。接着剤層の厚みは、通常1~200μmとすることが好ましく、更に好ましくは1~100μmとする。基材フィルムの厚みは特に制限がなく、用途、必要な総厚みに応じて決定する。

【0028】得られた接着フィルムは、IC、LSI等の半導体素子と、42アロイリードフレーム、銅リードフレーム等のリードフレーム、ポリイミド、エポキシ樹脂、ポリイミド系樹脂等のプラスチックフィルム、ガラス不織布等基材にポリイミド、エポキシ樹脂、ポリイミド系樹脂等のプラスチックを含浸・硬化させたもの、アルミナ等のセラミックス等の絶縁性支持基板などの支持部材の接合に用いることができる。すなわち、前記したような半導体素子と支持部材との間に本発明の接着フィルムを挟み、加熱圧着して、両者を接着させる。加熱温度は、通常、100~300°C、0.1~300秒間であり、圧力は、通常、1半導体素子あたり0.01~10kgfの荷重とする。

【0029】本発明の半導体装置は、本発明の接着フィルムを用いて製造されたものであれば特にその構造に制限はなく、例えば、上記のような半導体素子、半導体素子の支持部材、半導体素子と支持部材とを接合している本発明の接着フィルムを含有する半導体装置が挙げられる。図2に一般的な構造の半導体装置を示す。図2において、半導体素子4は本発明の接着フィルム1を介して半導体素子支持部材5に接着され、半導体素子4の接続端子(図示せず)はワイヤ6を介して外部接続端子(図示せず)と電気的に接続され、封止材7によって封止されている。近年は様々な構造の半導体装置が提案されており、本発明の接着フィルムの用途は、半導体素子の面積の大部分が接着フィルムと接触していればこの構造に限定されるものではない。

【0030】また、図3に半導体素子同士を接着した構造を有する半導体装置の一例を示す。図3において、一段目の半導体素子4は本発明の接着フィルム1を介して半導体素子支持部材5に接着され、一段目の半導体素子4の上に更に本発明の接着フィルム1'を介して二段目の半導体素子4'が接着されている。一段目の半導体素子4及び二段目の半導体素子4'の接続端子(図示せず)は、ワイヤ6を介して外部接続端子(図示せず)と電気的に接続され、封止材(図示せず)によって封止されている。このように、本発明の接着フィルムは、半導

体素子を複数重ねる構造の半導体装置にも好適に使用できる。

【0031】

【実施例】以下、本発明を実施例により説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

合成例 1

温度計、攪拌機及びシリカゲル管を備えた500mlの四つ口フラスコに、エーテルジアミン400(BASF社製、式(I)中、Q₁=CH(CH₃)-(CH₂)_n-CH₂)、Q₂=CH(CH₃)-(CH₂)_n-CH₂)、Q₃=(CH₂)_n-CH(CH₃)-(CH₂)_n、n=4, 6) 16.0g(0.04モル)、1,12-ジアミノドデカン12.0g(0.06モル)及びN-メチル-2-ピロリドン150gをとり、攪拌した。その後、フラスコを氷浴中で冷却しながら、2,2-ビス[4-(3,4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]プロパン二無水物52.1g(0.1モル)を少量ずつ添加した。室温で5時間反応させたのち、キシレン100gを加え、N₂ガスを吹き込みながら180°Cで3時間加熱し、水と共にキシレンを共沸除去しポリイミドワニス(A)を得た。ポリイミドの重量平均分子量は56,000であった。

【0032】合成例 2

温度計、攪拌機及びシリカゲル管を備えた500mlの四つ口フラスコに、エーテルジアミン2000(BASF社製、式(I)中、Q₁=CH(CH₃)-(CH₂)_n-CH₂)、Q₂=CH(CH₃)-(CH₂)_n-CH₂)、Q₃=(CH₂)_n-CH(CH₃)-(CH₂)_n、n=32, 1) 20.0g(0.01モル)、1,12-ジアミノドデカン18.0g(0.09モル)及びN-メチル-2-ピロリ

ドン150gをとり、攪拌した。その後、フラスコを氷浴中で冷却しながら、2,2-ビス[4-(3,4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]プロパン二無水物52.1g(0.1モル)を少量ずつ添加した。添加終了後、氷浴中で3時間、更に室温で4時間反応させたのち、キシレン100gを加え、N₂ガスを吹き込みながら180°Cで3時間加熱し、水と共にキシレンを共沸除去しポリイミドワニス(B)を得た。ポリイミドの重量平均分子量は66,000であった。

【0033】合成例 3

温度計、攪拌機、シリカゲル管を備えた500mlの四つ口フラスコに、2,2-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)プロパン41g(0.1モル)及びN-メチル-2-ピロリドン150gをとり、攪拌した。ジアミンの溶解後、フラスコを氷浴中で冷却しながら、2,2-ビス[4-(3,4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]プロパン二無水物52.1g(0.1モル)を少量ずつ添加した。室温で3時間反応させたのち、キシレン100gを加え、N₂ガスを吹き込みながら180°Cで3時間加熱し、水と共にキシレンを共沸除去しポリイミドワニス(C)を得た。ポリイミドの重量

平均分子量は72,000であった。

【0034】実施例1～8及び比較例9～11

表1、表2及び表3の配合表に示す通り、No. 1～11（本発明の実施例No. 1～8、比較例No. 9～11）のワニスを調合した。なお、表1、表2及び表3において、種々の記号は下記の意味である。

YDCN-702：住友化学工業（株）製、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂（エポキシ当量220）

N-865：大日本インキ化学工業（株）製、ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂（エポキシ当量208）

ESCN-195：日本化薬（株）製、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂（エポキシ当量200）

H-1：明和化成（株）製、フェノールノボラック樹脂（OH当量106）

VH-4170：大日本インキ化学工業（株）製、ビスフェ*

*ノールAノボラック（OH当量118）

TCG-1：徳力化学（株）製、銀粉

TPPK：北興化学（株）製、エポキシ樹脂硬化促進剤
2P4MHZ：四国化成（株）製、イミダゾール系エポキシ樹脂硬化促進剤

2MA-OK：四国化成（株）製、イミダゾール系エポキシ樹脂硬化促進剤

BMDADPM：4,4'-ビスマレイミドジアミノジフェニルメタン、東京化成（株）製、熱硬化性イミド化合物

BMPPP：2,2-ビス（4-（4-マレイミドフェノキシ）フェニル）プロパン、ケイ・アイ化成（株）製、熱硬化性イミド化合物

BPO：ベンゾイルパーオキサイド、日本油脂（株）製、熱重合開始剤

【0035】

【表1】

（単位：重量部）

材料	No.1	2	3	4	5	6
ポリイミドワニス (固体分重量部)	A 100部	A 100部	A 100部	B 100部	B 100部	B 100部
エポキシ樹脂	YDCN-702 6部	N-865 100部	YDCN-702 100部	YDCN-702 6部	N-865 20部	ESCN-195 10部
フェノール樹脂	H-1 4部	VH-4170 70部	H-1 48部	H-1 4部	H-1 100部	VH-4170 5.9部
硬化促進剤	TPPK 0.5部	TPPK 10部	2P4MHZ 1部	2P4MHZ 0.5部	TPPK 0.4部	2MA-OK 0.1部
フィラー	TCG-1 100部	シリカ 20部	無し	塗化ホウ素 30部	アルミナ 10部	無し

【0036】

【表2】

（単位：重量部）

材料	No.7	8
ポリイミドワニス (固体分重量部)	A 100部	A 100部
イミド化合物	BMDADPM 20部	BMPPP 10部
ラジカル重合剤	BPO 0.1部	BPO 0.1部
フィラー	シリカ 10部	無し —

【0037】

【表3】

（単位：重量部）

材料	No.9（比較）	10（比較）	11（比較）
ポリイミドワニス (固体分重量部)	C 100部	C 100部	C 100部
エポキシ樹脂	YDCN-702 6部	N-865 12部	YDCN-702 100部
フェノール樹脂	H-1 48部	H-1 24部	H-1 80部
硬化促進剤	2P4MHZ 1部	2P4MHZ 0.5部	TPPK 0.5部
フィラー	TCG-1 67部	シリカ 10部	無し —

調合したNo. 1～11のワニスを各々30～50 μm の厚さにポリプロピレンフィルム（ベースフィルム）上に塗布し、80°Cで10分、つづいて150°Cで30分加熱し、その後、室温でベースフィルムを剥がして除き、接着フィルム（厚さ 25 μm ）を得た。

【0038】試験例 1

前記No. 1～11（本発明の実施例No. 1～8、比較例No. 9～11）で得られた接着フィルムの各接着温度でのピール接着力を測定した（表4）。なお、ピール接着力は、接着フィルムを5 mm × 5 mmの大きさに

切断し、これを5mm×5mmのシリコンチップと銅リードフレームの間に挟み、200gの荷重をかけて、180℃又は250℃で3秒間圧着させたのち、250*

*℃、20秒加熱時の引剥し強さを測定した。
【0039】
【表4】

ピール接着力(kgf/chip)											
接着温度	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6	No.7	No.8	No.9	No.10	No.11
150℃	2.3	2.0	2.0	1.9	1.7	1.9	1.8	1.9	0.2	0.3	0.4
250℃	2.5	2.0	2.1	1.9	1.7	2.2	2.0	2.3	2.1	1.7	1.8

【0040】試験例 2

前記No. 1~11（本発明の実施例No. 1~8、比較例No. 9~11）で得られた接着フィルムを用いたときのチップ反りを測定した（表4）。なお、チップ反りは、接着フィルムを13mm×13mmの大きさに切断し、これを13mm×13mmの大きさのシリコンチップと銅リードフレームの間に挟み、1000gの荷重※

※をかけて、250℃、5秒間圧着させたのち、チップ反りを測定した。なお、チップ反りは表面粗さ計を用い直線状に11mmスキャンしたときのベースラインからの最大高さ（μm）の測定値とした。

【0041】

【表5】

チップ反り(μm)											
No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6	No.7	No.8	No.9	No.10	No.11	
10	12	13	7	10	8	9	10	41	43	45	

【0042】

【発明の効果】本発明の接着フィルムは低応力・低温接着性をもつので、ダイボンド用として42アロイリードフレームに用いられるばかりでなく、銅リードフレームにも好適に使用でき、更に絶縁性支持基板にも好適に使用できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一態様の接着フィルムを示す断面図。

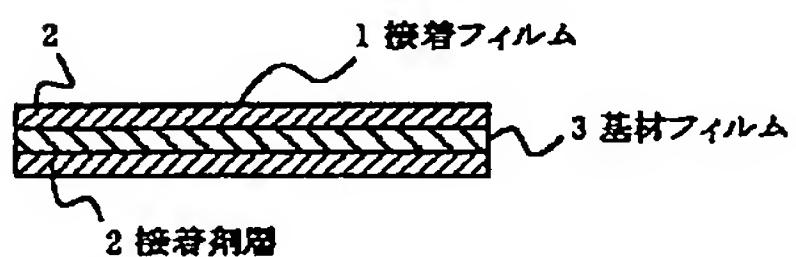
【図2】本発明の一態様の半導体装置を示す断面図。

【図3】本発明の一態様の半導体装置を示す断面図。 ★

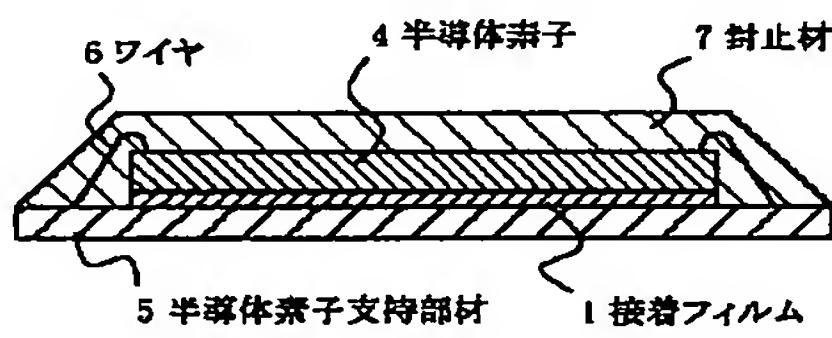
★【符号の説明】

20	1	接着フィルム
	1'	接着フィルム
	2	接着剤層
	3	基材フィルム
	4	半導体素子
	4'	半導体素子
	5	半導体素子支持部材
	6	ワイヤ
	7	封止材

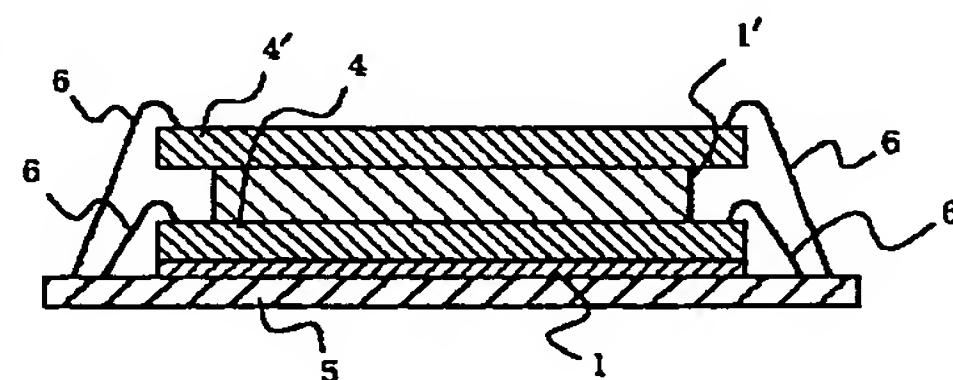
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

F ターム(参考) 4J004 AA02 AA03 AA11 AA18 BA02
FA05
4J040 EB031 EB032 EC001 EC002
EH031 EH032 HA066 HA136
HA306 HA346 HA366 JA09
JB02 KA32 KA42 LA06 LA09
MA02 NA20
4J043 PA02 PA04 PC11 PC14 QB15
QB26 RA35 SA06 SA43 SA44
SA47 SA72 SB01 SB02 TA12
TA22 TA43 TA44 TA61 TA66
TA67 TA70 TA71 TA74 TA78
TB01 TB02 UA022 UA032
UA052 UA082 UA121 UA122
UA131 UA132 UA141 UA142
UA151 UA152 UA252 UA262
UA332 UA382 UA622 UA632
UA652 UA662 UA672 UA712
UA761 UA771 UA781 UB011
UB012 UB021 UB022 UB051
UB061 UB062 UB121 UB122
UB131 UB151 UB152 UB172
UB281 UB282 UB301 UB302
UB312 UB321 UB351 UB401
UB402 VA011 VA012 VA021
VA022 VA031 VA032 VA041
VA051 VA061 VA062 VA071
VA081 VA092 VA102 WA05
WA09 WA16 XA16 XA17 XA19
YA06 YA08 ZA02 ZB11
5F047 BA33 BB03